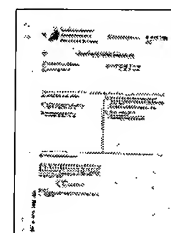


1

DELPHION**Stop Tracking****RESEARCH****PRODUCTS****INSIDE DELPHION****Log Out****Work Files****Saved Searches****My Account**

Search: Quick/Number Boolean Advanced Derwent

Help**The Delphion Integrated View**Get Now: [PDF](#) | [File History](#) | [Other choices](#)Tools: Add to Work File: [Create new Work File](#) **Add**View: [Expand Details](#) | [INPADOC](#) | Jump to: [Top](#)[Go to: Derwent](#) [Email this to a friend](#)Title: **EP0011786A2: Photopolymerisable composition**[\[German\]](#)[\[French\]](#)Derwent Title: Photopolymerisable mixt. contg. polymer binder and polymerisable cpd. - and opt. substd. aromatic quinoline or quinaldine deriv. as photoinitiator [\[Derwent Record\]](#)Country: **EP** European Patent Office (EPO)Kind: **A2** Publ. of Application without search report ⁱ (See also: [EP0011786A3](#), [EP0011786B1](#))Inventor: **Klöpfel, Kurt, Dr.;**Assignee: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
*Corporate Tree data: SanofiAventis ([SANOFIAVENTIS](#));
Aventis SA ([AVENTIS](#)); Hoechst AG ([HOECHSTAG](#))
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)[High Resolution](#)[Low Resolution](#)**24 pages**Published / **1980-06-11 / 1979-11-16**

Filed:

Application **EP1979000104548**

Number:

IPC Code: Advanced: **C08F 2/50**; **G03F 7/031**;Core: **C08F 2/46**; more...IPC-7: **C08F 2/50**; **G03C 1/68**;Priority **1978-11-22** **DE1978002850585**

Number:

Abstract: A photopolymerizable mixture for the preparation of printing plates and photoresists is disclosed which contains a polymeric binder, an ethylenically unsaturated polymerizable compound and, as a photoinitiator, a compound having the formula wherein R is an aromatic group which may be substituted and n is 1 or 2.

INPADOC [Show legal status actions](#)Get Now: [Family Legal Status Report](#)

Legal Status:

Designated **AT BE DE FR GB IT NL SE**

Country:

Family: [Show 10 known family members](#)Other Abstract **CHEMABS 094(02)010029W**

Info:

[Nominate this for the](#)[Gallery...](#)Powered by **Verity****THOMSON**

Copyright © 1997-2006 The Thomson Corporation

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#) | [Help](#)

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 011 786
A2

(51)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 79104548.7

(52) Int. Cl.³: **G 03 C 1/68**
C 08 F 2/50

(22) Anmeldetag: 16.11.79

(32) Priorität: 22.11.78 DE 2850585

(53) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.05.80 Patentblatt 80 12

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT NL SE

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG Patentabteilung
Postfach 3540
Rheingaustrasse 190 D-6200 Wiesbaden 1(DE)

(72) Erfinder: Klüpfel, Kurt, Dr.
Dreispietzstrasse 2a
D-6200 Wiesbaden-Sonnenberg(DE)

(54) Photopolymerisierbares Gemisch.

(57) Es wird ein photopolymerisierbares Gemisch für die Herstellung von Druckplatten und Photoresists beschrieben, das ein polymeres Bindemittel, eine äthylenisch ungesättigte polymerisierbare Verbindung und als Photoinitiator eine Verbindung der Formel



ist, worin

R ein gegebenenfalls substituierter aromatischer Rest und
n 1 oder 2 ist.

EP 0 011 786 A2

0011786

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T

KALLE Niederlassung der Hoechst AG
Wiesbaden-Biebrich

Hoe 78/K 072

- 1 -

Wiesbaden-Biebrich
16. Juli 1979
WLK-Dr.N.-ur

Photopolymerisierbares Gemisch

Die Erfindung betrifft ein neues photopolymerisierbares Gemisch, das als wesentliche Bestandteile mindestens ein Bindemittel, mindestens eine polymerisierbare Verbindung und mindestens einen Photoinitiator enthält.

Aus der DE-PS 20 27 467 sind bestimmte Derivate des Acridins und Phenazins als Photoinitiatoren bekannt.

In der DE-PS 20 39 861 sind für den gleichen Zweck Derivate des Chinoxalins und Chinazolins beschrieben.

Aufgabe der Erfindung war es, weitere hochwirksame Photoinitiatoren zur Verfügung zu stellen.

Die Erfindung geht aus von einem photopolymerisierbaren Gemisch, das ein polymeres Bindemittel, eine polymerisierbare Verbindung mit mindestens einer endständigen äthyle-

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
FALLE Hinterlassung der Hoechst AG

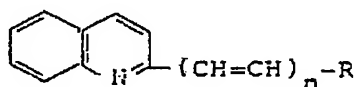
- 2 -

nischen Doppelbindung und einem Siedepunkt oberhalb 100°C sowie eine mehrkernige heterocyclische Verbindung als Photoinitiator enthält.

5

Das erfindungsgemäße Gemisch ist dadurch gekennzeichnet, daß der Photoinitiator eine Verbindung der Formel

10



ist, worin

15

R ein gegebenenfalls substituierter aromatischer Rest und

n 1 oder 2

20

ist.

Die in dem erfindungsgemäßen Gemisch enthaltenen Photoinitiatoren absorbieren Licht im Spektralbereich von etwa 250 bis 395 nm und wirken bei Bestrahlung in diesem
25 Spektralbereich als aktive Radikalstarter für die Photopolymerisation von Vinylverbindungen, auch in Gegenwart von Sauerstoff. Die neuen Photoinitiatoren haben zugleich die Eigenschaft, die thermische Polymerisation solcher Verbindungen in Abwesenheit von aktinischer Strahlung
30 zu hemmen. Sie sind somit ideal zur Herstellung lager-

H O C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 3 -

fähiger photopolymerisierbarer Gemische geeignet. Die damit hergestellten Gemische zeichnen sich ferner durch ihre gute Rasterwiedergabe aus.

- 5 Als Substituenten in dem aromatischen Rest R sind u. a. Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Acyl-, Acylamino-, Aminocarbonyl-, Arylamino-, Alkylmercapto-, Arylmercapto-, Dialkylamino-, Hydroxygruppen und Halogen-
10 atome geeignet. Dabei haben aliphatische Substituenten im allgemeinen 1-6, bevorzugt 1-3 C-Atome, Substituenten, die aromatische Reste enthalten, im allgemeinen 6-10 C-Atome. Bevorzugt werden Alkyl-, Alkoxy-, Aryl-, Carbon-
säureamid-, Hydroxygruppen oder Halogenatome.
- 15 Der aromatische Rest kann ein carbo- oder heterocyclischer ein- oder mehrkerniger aromatischer Rest sein, der auch angeschlossene hydrierte Ringe enthalten kann. Vorzugs-
weise enthält der aromatische Rest nicht mehr als drei Ringe. Als besonders wirksame Verbindungen haben sich
20 4-Methoxy-Benzalchinaldin, 4-Methyl-Benzalchinaldin, 4-Chlor-Benzalchinaldin, 2-(4-Phenyl-butadienyl)-
chinolin, 2-(2-Phenanthryl-(3)-vinyl)-chinolin und 2-(2-Benzo[2]thienyl-(3)-vinyl)-chinolin bewährt.
- 25 Die Initiatoren werden im allgemeinen in einer Kon-
zentration von 0,01 bis 10, vorzugsweise von 0,2 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der polymerisierbaren
Verbindungen, angewendet.

Viele der hier als Photoinitiatoren verwendeten Verbindungen sind aus der Literatur bekannt. Der aktive Wasserstoff der Methylgruppe des 2-Methyl-chinolins erlaubt eine einfache Kondensation mit aromatischen Aldehyden bei ca. 150°C unter Wasserabspaltung zu den gesuchten Benzalchinaldinen und ihren Derivaten bzw. Homologen.

Als polymerisierbare Verbindungen sind Verbindungen mit
10 endständigen Vinyl- oder Vinylidengruppen geeignet,
die zur radikalisch initiierten Kettenpolymerisation
befähigt sind. Unter diesen sind die Acryl- und Meth-
acrylsäurederivate, insbesondere die Ester, besonders
gut geeignet. Verbindungen mit mindestens zwei poly-
merisierbaren Gruppen werden besonders bevorzugt.

Beispiele für geeignete Verbindungen sind die Acryl- und Methacrylsäureester von Äthylenglykol, Polyäthylenglykol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und ähnlichen mehrwertigen Alkoholen. Besonders gut geeignet sind auch polymerisierbare Verbindungen mit zwei oder mehreren Urethangruppen im Molekül, wie sie z. B. in den DE-OS 20 64 079 und 23 61 041 sowie der älteren Patentanmeldung P 28 22 190 beschrieben sind.

23 Die polymerisierbaren Verbindungen werden im allgemeinen in einer Menge von 10 bis 70, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der nichtflüchtigen Bestandteile des Gemischs, verwendet.

HOLZSTÄBCHEN FÜR DIE VERWENDUNG
VON ALKALISCHEN ENTWICKLERN

- 5 -

- Die photopolymerisierbaren Gemische können in bekannter Weise ein oder mehrere Bindemittel enthalten, z. B. in Lösungsmitteln lösliche Polyamide, Polyvinylacetate, Polymethylmethacrylate, Polyvinylacetale, ungesättigte Polyester, in wäßrigem Alkali lösliche oder quell- bzw. erweichbare Polymere, wie Styrol/Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisate, Maleinatharze und dgl. mehr. Da die Entwicklung häufig mit wäßrig-alkalischen Entwicklern durchgeführt wird, werden vorzugsweise Bindemittel verwendet, die alkalilöslich oder in wäßrigen Alkalien erweichbar sind. Beispiele für solche Bindemittel sind Mischpolymerisate von Styrol und Maleinsäureanhydrid von Vinylacetat und Crotonsäure und von Alkylacrylaten oder -methacrylaten mit Acryl- oder Methacrylsäure. Besonders gut eignen sich Mischpolymerisate der Methacrylsäure, z. B. Terpolymerisate mit höheren Alkylmethacrylaten und weiteren Monomeren, wie sie in den DE-OS 20 64 080 und 23 63 806 beschrieben sind.
- 20 Die Bindemittel sind in dem Gemisch im allgemeinen in einer Menge von 20 bis 80, bevorzugt von 35 bis 65 Gew.-%, bezogen auf die Menge der nichtflüchtigen Bestandteile, enthalten.
- 25 Den Gemischen können ferner Farbstoffe, Pigmente, Polymerisationsinhibitoren, Farbbildner und Wasserstoffdonatoren zugesetzt werden. Diese Zusätze sollten jedoch vorzugsweise keine übermäßigen Mengen des für den Initiierungsvorgang notwendigen aktinischen Lichts absorbieren. Als Wasserstoffdonatoren sind in bekannter
- 30

H O C H D R U C K F E R M A S S E N F A B R I K
KALLE - H E I N R I C H S O H N A G

- 6 -

Weise z.B. Substanzen mit aliphatischen Ätherbindungen
geeignet. Gegebenenfalls kann diese Funktion auch vom
Bindemittel oder der polymerisierbaren Substanz über-
5 nommen werden, so daß dann auf zusätzliche Wasserstoff-
donatoren verzichtet werden kann.

Die erfindungsgemäßen Gemische können zur Verbesserung
der Elastizität auch Weichmacher wie Polyglykole, Ester
10 der p-Hydroxybenzoesäure usw. enthalten.

Die Gemische finden bevorzugte Anwendung bei der Herstel-
lung von Hochdruckformen, Reliefbildern, Offsetdruck-
formen, Bimetall- sowie Trimetalldruckformen, kopierten
15 Schaltungen, Siebdruckschablonen und Druckformen für
den rasterlosen Offsetdruck.

Wenn das Gemisch in flüssiger Form als sogenannter
Kopierlack aufbewahrt und erst unmittelbar vor der Anwen-
20 dung auf die Unterlage, z. B. einen Siebdruckträger, eine
Leiterplatte oder dgl., aufgebracht werden soll, werden
die Schichtbestandteile in einem geeigneten Lösungsmittel
bzw. Lösungsmittelgemisch gelöst oder dispergiert. Als
Lösungsmittel sind Alkohole, Ketone, Ester, Äther, Amide,
25 Kohlenwasserstoffe und dgl. geeignet. Vor allem werden die
Partialäther mehrwertiger Alkohole, insbesondere der
Glykole, verwendet.

Die Gemische können für die Herstellung von Druckplatten
30 usw. mit Vorteil unmittelbar nach ihrer Herstellung auf
einen geeigneten Träger aufgebracht und als licht-

H O C H S T A T T I E R G L A S S E L I C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 7 -

empfindliche Kopiermaterialien aufbewahrt und in den Handel gebracht werden. Hierbei können die gleichen oder ähnliche Lösungsmittel wie für die Herstellung der Kopierlacke verwendet werden. Der Antrag erfolgt z. B. durch Gießen, Sprühen, Eintauchen oder Walzen.

5

Als Schichtträger eignen sich z. B. Zink, Kupfer, Aluminium, Stahl, Polyester- bzw. Acetatfolie, Perlengaze etc., deren Oberfläche bei Bedarf einer Vorbehandlung unterworfen sein kann.

10

Erforderlichenfalls wird zwischen Träger und lichtempfindlicher Schicht eine haftvermittelnde Zwischenschicht bzw. eine Lichthofschuttschicht aufgebracht.

15

Für die Herstellung dicker Photopolymerschichten, deren Stärke einige Zehntel mm betragen kann, kann die erfindungsgemäße Kopiermasse auch ohne Auflösen in einem Lösungsmittel, z. B. im Dreiwalzenstuhl, verknetet und auf die Trägerfolie hydraulisch aufgepreßt werden.

20

Die Druckformen, Ätzreserven, Siebdruckformen etc. werden aus den geeigneten Materialien auf die in der Praxis üblichen Weise hergestellt, d. h. nach der Belichtung unter einer Vorlage werden die nicht gehärteten Nichtbildstellen durch Behandeln mit geeigneten Lösungsmitteln bzw. wäßrig-alkalischen Lösungen entfernt.

25

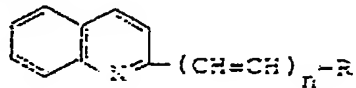
30

RECHENF. ABT. F. 1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100. 101. 102. 103. 104. 105. 106. 107. 108. 109. 110. 111. 112. 113. 114. 115. 116. 117. 118. 119. 120. 121. 122. 123. 124. 125. 126. 127. 128. 129. 130. 131. 132. 133. 134. 135. 136. 137. 138. 139. 140. 141. 142. 143. 144. 145. 146. 147. 148. 149. 150. 151. 152. 153. 154. 155. 156. 157. 158. 159. 160. 161. 162. 163. 164. 165. 166. 167. 168. 169. 170. 171. 172. 173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185. 186. 187. 188. 189. 190. 191. 192. 193. 194. 195. 196. 197. 198. 199. 200. 201. 202. 203. 204. 205. 206. 207. 208. 209. 210. 211. 212. 213. 214. 215. 216. 217. 218. 219. 220. 221. 222. 223. 224. 225. 226. 227. 228. 229. 230. 231. 232. 233. 234. 235. 236. 237. 238. 239. 240. 241. 242. 243. 244. 245. 246. 247. 248. 249. 250. 251. 252. 253. 254. 255. 256. 257. 258. 259. 260. 261. 262. 263. 264. 265. 266. 267. 268. 269. 270. 271. 272. 273. 274. 275. 276. 277. 278. 279. 280. 281. 282. 283. 284. 285. 286. 287. 288. 289. 290. 291. 292. 293. 294. 295. 296. 297. 298. 299. 300. 301. 302. 303. 304. 305. 306. 307. 308. 309. 310. 311. 312. 313. 314. 315. 316. 317. 318. 319. 320. 321. 322. 323. 324. 325. 326. 327. 328. 329. 330. 331. 332. 333. 334. 335. 336. 337. 338. 339. 340. 341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 349. 350. 351. 352. 353. 354. 355. 356. 357. 358. 359. 360. 361. 362. 363. 364. 365. 366. 367. 368. 369. 370. 371. 372. 373. 374. 375. 376. 377. 378. 379. 380. 381. 382. 383. 384. 385. 386. 387. 388. 389. 390. 391. 392. 393. 394. 395. 396. 397. 398. 399. 400. 401. 402. 403. 404. 405. 406. 407. 408. 409. 410. 411. 412. 413. 414. 415. 416. 417. 418. 419. 420. 421. 422. 423. 424. 425. 426. 427. 428. 429. 430. 431. 432. 433. 434. 435. 436. 437. 438. 439. 440. 441. 442. 443. 444. 445. 446. 447. 448. 449. 450. 451. 452. 453. 454. 455. 456. 457. 458. 459. 460. 461. 462. 463. 464. 465. 466. 467. 468. 469. 470. 471. 472. 473. 474. 475. 476. 477. 478. 479. 480. 481. 482. 483. 484. 485. 486. 487. 488. 489. 490. 491. 492. 493. 494. 495. 496. 497. 498. 499. 500. 501. 502. 503. 504. 505. 506. 507. 508. 509. 510. 511. 512. 513. 514. 515. 516. 517. 518. 519. 520. 521. 522. 523. 524. 525. 526. 527. 528. 529. 530. 531. 532. 533. 534. 535. 536. 537. 538. 539. 540. 541. 542. 543. 544. 545. 546. 547. 548. 549. 550. 551. 552. 553. 554. 555. 556. 557. 558. 559. 560. 561. 562. 563. 564. 565. 566. 567. 568. 569. 570. 571. 572. 573. 574. 575. 576. 577. 578. 579. 580. 581. 582. 583. 584. 585. 586. 587. 588. 589. 590. 591. 592. 593. 594. 595. 596. 597. 598. 599. 600. 601. 602. 603. 604. 605. 606. 607. 608. 609. 610. 611. 612. 613. 614. 615. 616. 617. 618. 619. 620. 621. 622. 623. 624. 625. 626. 627. 628. 629. 630. 631. 632. 633. 634. 635. 636. 637. 638. 639. 640. 641. 642. 643. 644. 645. 646. 647. 648. 649. 650. 651. 652. 653. 654. 655. 656. 657. 658. 659. 660. 661. 662. 663. 664. 665. 666. 667. 668. 669. 670. 671. 672. 673. 674. 675. 676. 677. 678. 679. 680. 681. 682. 683. 684. 685. 686. 687. 688. 689. 690. 691. 692. 693. 694. 695. 696. 697. 698. 699. 700. 701. 702. 703. 704. 705. 706. 707. 708. 709. 710. 711. 712. 713. 714. 715. 716. 717. 718. 719. 720. 721. 722. 723. 724. 725. 726. 727. 728. 729. 730. 731. 732. 733. 734. 735. 736. 737. 738. 739. 740. 741. 742. 743. 744. 745. 746. 747. 748. 749. 750. 751. 752. 753. 754. 755. 756. 757. 758. 759. 760. 761. 762. 763. 764. 765. 766. 767. 768. 769. 770. 771. 772. 773. 774. 775. 776. 777. 778. 779. 780. 781. 782. 783. 784. 785. 786. 787. 788. 789. 790. 791. 792. 793. 794. 795. 796. 797. 798. 799. 800. 801. 802. 803. 804. 805. 806. 807. 808. 809. 810. 811. 812. 813. 814. 815. 816. 817. 818. 819. 820. 821. 822. 823. 824. 825. 826. 827. 828. 829. 830. 831. 832. 833. 834. 835. 836. 837. 838. 839. 840. 841. 842. 843. 844. 845. 846. 847. 848. 849. 850. 851. 852. 853. 854. 855. 856. 857. 858. 859. 860. 861. 862. 863. 864. 865. 866. 867. 868. 869. 870. 871. 872. 873. 874. 875. 876. 877. 878. 879. 880. 881. 882. 883. 884. 885. 886. 887. 888. 889. 890. 891. 892. 893. 894. 895. 896. 897. 898. 899. 900. 901. 902. 903. 904. 905. 906. 907. 908. 909. 910. 911. 912. 913. 914. 915. 916. 917. 918. 919. 920. 921. 922. 923. 924. 925. 926. 927. 928. 929. 930. 931. 932. 933. 934. 935. 936. 937. 938. 939. 940. 941. 942. 943. 944. 945. 946. 947. 948. 949. 950. 951. 952. 953. 954. 955. 956. 957. 958. 959. 960. 961. 962. 963. 964. 965. 966. 967. 968. 969. 970. 971. 972. 973. 974. 975. 976. 977. 978. 979. 980. 981. 982. 983. 984. 985. 986. 987. 988. 989. 990. 991. 992. 993. 994. 995. 996. 997. 998. 999. 1000.

- 8 -

Tabelle I

Allgemeine Formel:



Ver- bin- dung Nr.	FP °C	λ_{max} nm	Fluores- zenz 365 nm	n	R
1	98	286 (345)	blau	1	Phenyl
2	124-125	359	stark blau	1	4-Methoxy-phenyl
3	103-104	362	stark blau	1	3,4-Dimethoxy-phenyl
4	126-127	344	grüngelb	1	4-Methyl-phenyl
5	78	285 (350)	blau	1	2-Chlor-phenyl
6	94- 95	283 (346)	blau-violett	1	3-Chlor-phenyl
7	143	287 (342)	blau	1	4-Chlor-phenyl
8	118	357	stark blau	2	Phenyl
9	136	372	intensiv gelbgrün	2	4-Methoxy-phenyl
10	93- 94	305 (352)	grüngelb	1	Naphthyl-(1)
11	185	253 (395)	intensiv gelb	1	Anthryl-(9)
12	153	275 (358)	hellgelb	1	Phenanthryl(3)
13	200	360	ocker gelb	1	Fluorenyl-(2)
14	280	375	intensiv grün gelb	1	Diphenyl-yl-(4)
15	132-133	264 362	grüngelb	1	Acenaphthyl-(5)

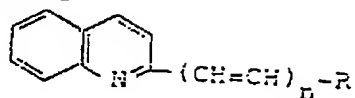
0011786

HOECHST ANTIKONGESCHÄFTLICHKEIT
 FÜR die Herstellung der Hoechst AG

- 9 -

Tabelle I

Allgemeine Formel:



Ver- bin- dung Nr.	FP °C	λ_{max} nm	Fluores- zenz 366 nm	n	R
16	59-61	357	gelb	1	Benzo [2] thienyl-(3)
17	57-59	352	schwachgelb	1	Furyl-(2)
18	88-90	270 (344)	hellgelb	1	Pyridyl-(2)
19	221-223	256 (370)	gelbgrau	1	2-Hydroxy-naphthyl-(1)
20	155-157	-	ockergelb	1	2-Hydroxy-3-anilido- carbonyl-naphthyl-(1)

H O C H S T A F T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 10 -

Die Darstellung der Benzalchinaldine wird in den Berichten der Deutschen Chem. Gesellschaft beschrieben (Ber. 36, 1666, Ber. 39, 2750 und Ber. 59, 1013).

- 5 Die nicht in der Literatur beschriebenen Benzalchinaldine und ihre Homologen wurden einer Stickstoff-Analyse unterworfen.

10 Die berechneten und gefundenen Stickstoffwerte für diese neuen unter den Verbindungen der Tabelle 1 zeigt die Tabelle Ia.

Tabelle Ia

15	Verbindung Nr.	2	3	4	9	10	11	12	13
	N ber.	5,36	4,81	5,72	4,87	4,96	4,23	4,23	4,54
20	N gef.	5,20	4,80	5,80	4,82	5,00	4,21	4,20	4,32
	Verbindung Nr.	14	15	16	17	18	19	20	
25	N ber.	6,08	4,56	4,84	6,33	12,10	4,70	6,72	
	N gef.	6,02	4,40	4,62	6,35	12,06	4,76	7,20	

30

H O C H S T A U T I D U G E S E L L S C H A F T
 KALL: Niederlassung der Hoechst AG

- 11 -

Die Starteraktivität der Initiatoren der Formeln 1 - 20 ist in Tabelle II von Beispiel 1 zusammengefaßt.

In Beispiel 2 werden einige Photoinitiatoren aus Tabelle I in größerer Menge zugesetzt und die Lichtempfindlichkeit in voll vernetzten Keilstufen angegeben.

In den Beispielen 3 - 6 werden andere Photopolymerschichten und andere Anwendungsmöglichkeiten beschrieben.

Die Mengen der Bestandteile sind in Gewichtsteilen (Gt) angegeben. Wenn nichts anderes angegeben ist, sind Mengenverhältnisse und Prozentzahlen in Gewichtseinheiten zu verstehen.

Beispiel 1

20 Lösungen von jeweils

- | | | |
|----|-----|---|
| 20 | 5,6 | Gt des Umsetzungsproduktes aus
1 Mol 2,2,4-Trimethyl-hexamethylen-
diisocyanat und
2 Mol 2-Hydroxy-äthylmethacrylat, |
| 25 | 6,5 | Gt eines Terpolymerisats aus Styrol, n-Hexyl-
methacrylat und Methacrylsäure (10:60:30)
mit der Säurezahl 190, |

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KLEB-Verfahren der Hoechst AG

- 12 -

- 0,2 Gt Photoinitiator (siehe Tabelle II),
- 0,15 Gt Triäthylenglykol-dimethacrylat und
- 5 0,035 Gt eines blauen Azofarbstoffes, erhalten durch Kuppeln von 2,4-Dinitro-6-chlorbenzoldiazoniumsalz mit 2-Methoxy-5-acetyl-amino-4-cyanoäthyl-4-hydroxyäthylanilin, in
- 10 30 Gt Butanon und
- 0,5 Gt Äthylalkohol

15 werden nacheinander auf 25 µm starke Polyäthylenterephthalatfolie aufgeschleudert. Anschließend wird 2 Minuten bei 100°C im Trockenschrank nachgetrocknet. Es werden 25 µm (30 g/m²) dicke Schichten erhalten.

20 Um die erhaltenen Schichten vor Verschmutzung durch Staub und Beschädigungen zu schützen, werden sie mit einer 20 - 25 µm starken Deckfolie aus Polyäthylen, die an der Schicht weniger stark haftet als die Polyester-Trägerfolie, abgedeckt. Sie können so über einen längeren Zeitraum unter Lichtausschluß gelagert werden.

25 Die Kupferoberfläche von mit 35 µm starker Kupferfolie kaschierten Phenoplast-Schichtstoffplatten wird mechanisch mit Bimsmehl oder mit einer Bürstmaschine gereinigt und nach intensivem Abspülen mit Wasser mit ölfreier Luft

30 trockengeblasen.

0011786

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
FALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 14 -

Tabelle II

Initiator Verbindung Nr.	V o l l s t u f e n				
	10 s.	20 s.	40 s.	Nach 180 Sekunden Entwicklung	
10	1	2	4	6	3
	2	2	4	6	3
	3	1	3	5	2
	4	2	4	6	3
	5	1	3	5	2
	6	1	3	4 (5)	2
	7	2	4	6	3
	8	3	5	7	4
15	9	1	3	5	2
	10	4	6	8	5
	11	0	0	1	-
	12	4	6	8	5
	13	3	5	7	4
20	14	0	1	2	(1)
	15	1	3	5	2
	16	2	4	6	3
	17	0	1	2	(1)
	18	0	1	3	(1)
25	19	1	2	4	1
	20	0	0	1	-

30

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG.

- 15 -

Beispiel 2

Jeweils 0,4 g der Verbindungen 2, 4, 7, 8, 12 und 16 werden dem in Beispiel 1 beschriebenen photopolymerisierbaren Gemisch zugesetzt, und die Lösung wird auf eine 25 µm starke Polyäthylenterephthalatfolie so aufgeschleudert, daß nach dem Trocknen eine 25 µm (30 g/m²) dicke Schicht erhalten wird.

Die Schicht wird in gleicher Weise wie in Beispiel 1 auf die gereinigte Cu-Oberfläche einer 10 x 15 cm großen Cu-Schichtstoffplatte aufgebracht, durch die Trägerfolie belichtet und mit einer 0,8 %igen wäßrigen Sodalösung entwickelt.

Es ergeben sich die aus der Tabelle III ersichtlichen vernetzten Keilstufen.

Tabelle III

Verbindung Nr.	V o l l s t u f e n		
	10 Sek	20 Sek	40 Sek
2	4	6	8
4	3	6	8
7	3	5	7
8	5	7	9
12	4	7	9
16	3	5	7

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 16 -

Eine Erhöhung der Initiatorkonzentration über 0,4 g
hinaus bringt in der Regel infolge Eigenabsorption des
Starters keine Steigerung der Lichtempfindlichkeit mehr.

5 Beispiel 3

Eine Lösung aus

10 4,0 Gt eines Mischpolymerisats aus Methylmeth-
 acrylat/Methacrylsäure (82 : 18) mit
 der Säurezahl 110,

 4,0 Gt Trimethyloläthantriacrylat,

15 0,08 Gt des in Beispiel 1 angegebenen Farb-
 stoffs und

 0,21 Gt der Verbindung 7 in
38 Gt Glykolmonoäthyläther und
18 Gt Butylacetat

20 wird auf elektrolytisch aufgerauhtes und durch Anodisie-
 rung gehärtetes 0,3 mm starkes Aluminium durch Aufschleu-
 dern so aufgetragen und getrocknet, daß ein Schicht-
 gewicht von 2,5 g/m² erhalten wird.

25 Nach dem Trocknen wird die photopolymerisierbare
 Schicht mit einer Lösung von

 5 Gt Polyvinylalkohol mit dem K-Wert 8 und
 12 % unverseiften Acetylgruppen in
30 95 Gt entsalztem Wasser

HOECHST AKTIEGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 17 -

Überschichtet und getrocknet, so daß eine abziehbare
Deckschicht von 5 g/m² entsteht.

Anschließend wird mit der in Beispiel 1 angegebenen
5 Lichtquelle 40 Sekunden unter einem 13-stufigen Belich-
tungskeil belichtet.

Die belichtete Schicht wird ca. 1 Minute mittels eines
Plüschtampons mit einem Entwickler aus
10

1,5 Gt Natriummetasilikat · 9 H₂O,

0,01 Gt Fettalkoholpolyglykoläther und

15 0,2 Gt Strontiumchlorid · 6 H₂O in

98,3 Gt entsalztem Wasser

20 entwickelt. Dabei werden 5 volle Keilstufen erhalten.

Nach Wasserspülung wird mit 1 %iger Phosphorsäure behan-
delt und mit handelsüblicher Fettfarbe eingefärbt.

25 Nach dem Einfärben wird gummiert und getrocknet. Auf
einer Offsetdruckmaschine wurden Auflagen von 150.000
erzielt.

H O C H S T A K T I O N S F E L D I. S C H A F T
 KLEIN Niederrhein der Hoechst AG

- 12 -

Beispiel 4

Eine Beschichtungslösung aus

- 5 1,0 Gt Trimethyloläthan-triacrylat,
- 1,4 Gt eines Terpolymerisats aus
 n-Hexylmethacrylat/Methylmethacrylat/
 Methacrylsäure (50:25:25) mit der Säure-
 zahl 160,
- 10 0,02 Gt Methylviolett (C.I. 42 535) und
- 0,05 Gt Verbindung 12 in
- 15 6,0 Gt Butanon
- wird auf eine gesäuberte Einstufen-Zinkätzplatte so auf-
 geschleudert und getrocknet, daß ein Schichtgewicht von
 ca. 10 g/m² erhalten wird.
- 20 Anschließend wird das Kopiermaterial mit einem 1-2 µm
 dicken Überzug von Polyvinylalkohol versehen, getrocknet
 und 40 Sekunden unter einer Positiv-Vorlage mit der in
 Beispiel 1 angegebenen Lichtquelle belichtet. Die Zink-
 25 platte wird 45 Sekunden mit einem Entwickler aus
- 1,5 Gt Natriummetasilikat-Nonahydrat,
 0,3 Gt Polyäthylenglykol mit dem mittleren
 Molekulargewicht 3000,
 30 0,3 Gt Lävulinsäure und

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 19 -

0,3 Gt Strontiumhydroxid-Octahydrat in
97,6 Gt entsalztem Wasser

entwickelt.

5

Nach gründlicher Wasserspülung wird 5 Minuten mit
10 %iger Salpetersäure unter Zusatz von Flankenschutz-
mittel geätzt. Die gehärtete Photopolymerschicht wird
mit Äthylenglykolmonobutyläther entfernt. Die so ent-
standene Druckform eignet sich für den Qualitätsbuch-
druck.

10

Beispiel 5

Eine Beschichtungslösung, wie in Beispiel 4 beschrieben,
jedoch mit 0,05 Gt der Verbindung 16 anstelle von Ver-
bindung 12 wird auf eine 25 µm starke Polyäthylentere-
phthalätfolie durch Gießen aufgetragen. Anschließend
wird 2 Minuten bei 100°C im Trockenschrank nachgetrock-
net. Es wird eine 20 µm (26 g/m²) dicke Schicht erhal-
ten.

15

20

Die getrocknete Schicht wird zusammen mit der Polyester-
folie mittels eines handelsüblichen Laminators bei
höchstem Andruck und einer Temperatur von 115°C mit
einer Geschwindigkeit von 1 m/min auf ein handels-
übliches Siebdruckgewebe auflaminiert.

25

Anschließend wird durch die Polyesterfolie 60 Sekunden
mit der in Beispiel 1 angegebenen Lichtquelle unter einer
Positiv-Vorlage belichtet.

30

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 20 -

Nach Abziehen der Polyesterfolie werden mit dem in Beispiel 4 beschriebenen Entwickler 45 Sekunden im Schaukelbad die unvernetzten Bildbereiche entfernt. Nach gründlicher Wasserspülung und Trocknung ist die Siebdruckform gebrauchsfertig.

5

Beispiel 6

Eine Lösung folgender Zusammensetzung:

- | | | |
|----|---------|---|
| 10 | 1,0 Gt | Trimethyloläthantriacylat, |
| | 1,4 Gt | des in Beispiel 4 beschriebenen
Terpolymerisats, |
| 15 | 0,02 Gt | des in Beispiel 1 angegebenen Farb-
stoffs und |
| | 0,05 Gt | der Verbindung 8 in |
| 20 | 8,0 Gt | Butanon |

wird auf eine vorher mit Wasser und Trichloräthylen gereinigte Trimetallplatte (Fe/Cu/Cr) aufgeschleudert. Anschließend wird die Schicht 2 Minuten bei 100°C nachgetrocknet. Es wird eine Schichtdicke von ca. 10 µm erhalten.

25

In einem zweiten Arbeitsschritt wird die lichtempfindliche Schicht mit einer 3 %igen wäßrigen Polyvinylalkohol-Lösung überschichtet und getrocknet, so daß eine etwa 4 µm starke Deckschicht entsteht.

30

H O P P A K T I O N S U N T E R F O L D E R
FOLIO: Übertragung der Vorlage AG

- 21 -

Nach einer Belichtungszeit von 120 Sekunden mit der in
Beispiel 1 angegebenen Lichtquelle unter einer Negativ-
Vorlage wird 60 Sekunden mit dem in Beispiel 4 beschrie-
benen Entwickler im Schaukelbad entwickelt.

5

Anschließend wird die lichtgehärtete Schicht noch
10 Minuten bei 100°C nachgetempert.

Danach wird das freigelegte Chrom mit einer Lösung aus
17,4 % CaCl_2 , 35,3 % ZnCl_2 , 2,1 % HCl und 45,2 % Wasser
innerhalb von 5 Minuten weggeätzt und die gehärtete
Photopolymerschicht mit Methylenchlorid entfernt.

10

Anschließend wird mit 1 %iger Phosphorsäure überwischt
und mit Fettfarbe eingefärbt. Die Trimetallplatte ist
damit druckfertig.

15

20

25

30

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 78/K 072

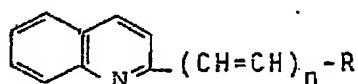
- 22 -

Wiesbaden-Biebrich
16. Juli 1979
WLK-Dr.N.-ur

Patentansprüche

1. Photopolymerisierbares Gemisch, das ein polymeres
Bindemittel, eine polymerisierbare Verbindung mit min-
destens einer endständigen äthylenischen Doppelbindung
und einem Siedepunkt oberhalb 100°C sowie eine mehr-
kernige heterocyclische Verbindung als Photoinitiator
enthält, dadurch gekennzeichnet, daß der Photoinitiator
eine Verbindung der Formel

10



15 ist, worin

R ein gegebenenfalls substituierter aromatischer
Rest und

20 n 1 oder 2 ist.

2. Photopolymerisierbares Gemisch nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R ein durch
Alkoxy-, Alkyl-, Aryl-, Hydroxy-, Carbonsäureamidgruppen
oder Halogenatome substituierter aromatischer Rest ist.

25

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 78/K 072

- 23 -

- 5 3. Photopolymerisierbares Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,01 bis 10 Gew.-% des Photoinitiators, bezogen auf die Menge der polymerisierbaren Verbindung, enthält.
- 10 4. Photopolymerisierbares Gemisch nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß $n = 1$ und R ein Methoxyphenyl-, Methylphenyl-, Naphthyl-(1)-, Phenanthryl-(3)- oder Benzo[2]thienyl-(3)-rest ist.
5. Photopolymerisierbares Gemisch nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß $n = 2$ und R ein Phenylrest ist.
- 15 6. Photopolymerisierbares Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Bindemittel wasserunlöslich und in wäßrig-alkalischen Lösungen löslich ist.
- 20 7. Photopolymerisierbares Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die polymerisierbare Verbindung ein Acryl- oder Methacrylsäureester mit mindestens zwei polymerisierbaren Gruppen ist.

25

30